

10 / 509222

PCT/JP03/C3525

## 日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

11.04.03

24 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月28日

REC'D 06 JUN 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-090888

[ST.10/C]:

[JP2002-090888]

出 願 人

Applicant(s):

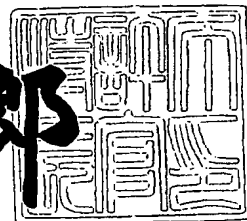
帝人化成株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3036678

【書類名】 特許願

【整理番号】 P35801

【提出日】 平成14年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 64/04  
B29D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社  
社内

【氏名】 池田 幸紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社  
社内

【氏名】 岡本 好正

【特許出願人】

【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011534

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702397

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱光学部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全芳香族ジヒドロキシ成分の60～95モル%が9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、40～5モル%が2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなるポリカーボネート共重合体より形成された耐熱光学部品。

【請求項2】 全芳香族ジヒドロキシ成分の70～85モル%が9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、30～15モル%が2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなるポリカーボネート共重合体より形成された耐熱光学部品。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポリカーボネート共重合体より形成された耐熱性の光路変換光学部品。

【請求項4】 請求項1又は2記載のポリカーボネート共重合体より形成された耐熱性のレンズ・プリズム。

【請求項5】 請求項1又は2記載のポリカーボネート共重合体より射出成形された耐熱性のレンズ・プリズム。

【請求項6】 請求項1～5記載の耐熱性光学部品と構造形成性部品を一体成形した筐体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性の良好なポリカーボネート樹脂を用いた耐熱光学部品に関する。更に詳しくはリフロー炉内でのハンダ付け時に変形を起こさない透明性の良好な部品、例えばレンズやプリズムといった光の集約や分光、合成といった光路の変換を行なう光路変換光学部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子部品の分野では最近の電化製品の小型化、高性能化に伴い、また生産性向

上を狙い、各種電子部品を基板へ実装する方法として、部品の実装密度も高く効率も良い表面実装技術（SMT）が一般的となりつつある。ここで、表面実装方式とは、例えば、プリント印刷された配線基板上に、クリーム状のハンダを介して電子部品を載せた後、配線基板を加熱炉（リフロー炉）内に通過させることによって、ハンダを溶かして、電子部品を配線基板上に固定する方法をいう。ハンダ付けに際し、リフロー炉内に導入された配線基板および電子部品は220～270℃という高温に達する。

#### 【0003】

電子部品の中には、レンズやプリズムあるいは透明カバーといった、透明性を必要とされる部品がある。これらの部品には現在は耐熱性の問題からガラスや熱硬化性樹脂が使用されているが、成形に時間がかかるという問題があり、リフローに対する耐熱性をもち、かつ成形が容易な熱可塑性樹脂が求められている。

#### 【0004】

一方、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（以下、ビスフェノールAということがある）にカーボネート前駆体物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているためにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。しかしながら、上記ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂を用いた成形品をリフロー炉内に通した場合、耐熱性不足のために成形品の変形、融着等が起こる。このため、より耐熱性に優れた材料が望まれている。

#### 【0005】

また、特開平6-25401号公報、特開平7-52270号公報、特開平6-192411号公報、特開平11-306823号公報、特開平11-35815号公報には耐熱性を改善した種々のポリカーボネートが開示されている。しかしながら、リフロー耐熱性と光学特性を兼ね備えたものは未だ知られていない。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、リフローハンダ付けに対する耐熱性を持ち、透明性と成形性

に優れた耐熱光学部品を提供することにある。本発明者はこの目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の二価フェノールを使用することにより得られた芳香族ポリカーボネート共重合体が好適であることを見出し、本発明に到達した。

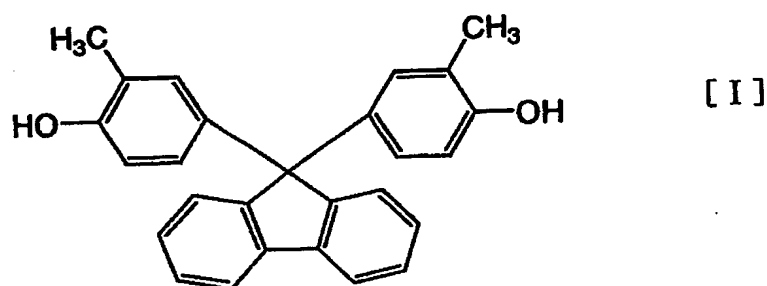
【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、全芳香族ジヒドロキシ成分の60～95モル%が9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(下記式[I])40～5モル%が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(下記式[II])からなるポリカーボネート共重合体より形成された耐熱光学部品が提供される。

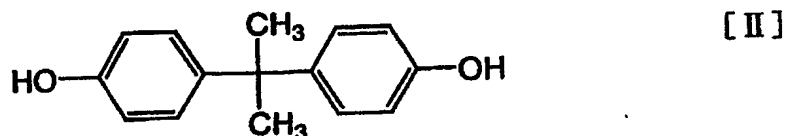
【0008】

【化1】



【0009】

【化2】



【0010】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン及び2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが全芳香族ジヒドロキシ成分の60～95モル%及び40～5モル%、好ましくは65～90モル%

及び35～10モル%、さらに好ましくは70～85モル%及び30～15モル%である。

#### 【0011】

9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが60モル%より少ない場合、耐熱性が不足するため好ましくない。また95%以上の場合、溶融流動性が不足し、成形が困難となると共に、成形品の透明性が低下するため好ましくない。

#### 【0012】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、それぞれ通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば二価フェノール成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

#### 【0013】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

#### 【0014】

上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法または溶融法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。

#### 【0015】

界面重合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0

～40℃、反応時間は10分～5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

#### 【0016】

溶融法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応後期には系を1.3×10<sup>3</sup>～1.3×10Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1～4時間程度である。

#### 【0017】

カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1～4のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

#### 【0018】

また、溶融法において重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコキシド類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の有機酸塩類、亜鉛化合物類、ホウ素化合物類、アルミニウム化合物類、珪素化合物類、ゲルマニウム化合物類、有機スズ化合物類、鉛化合物類、オスミウム化合物類、アンチモン化合物類、マンガン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類な

どの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上組み合わせ使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

## 【0019】

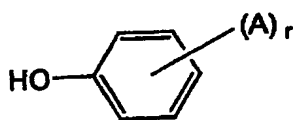
芳香族ポリカーボネート樹脂は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリマーは、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

## 【0020】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

## 【0021】

## 【化3】



## 【0022】

〔式中、Aは水素原子または炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基を示し、rは1～5、好ましくは1～3の整数を示す。〕

前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

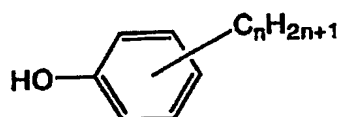
## 【0023】



また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート共重合体の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の溶融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、基板としての物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I-a] ~ [I-h] で表される。

【0024】

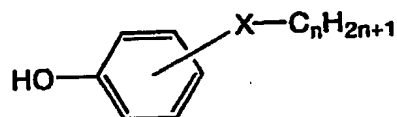
【化4】



[I-a]

【0025】

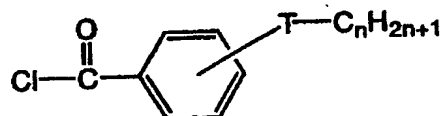
【化5】



[I-b]

【0026】

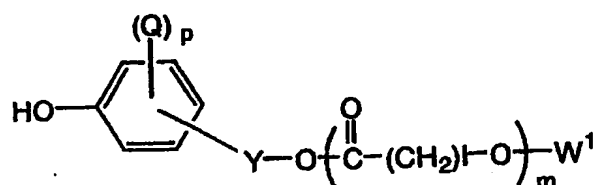
【化6】



[I-c]

【0027】

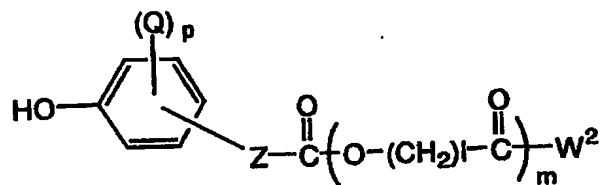
【化7】



[I-d]

【0028】

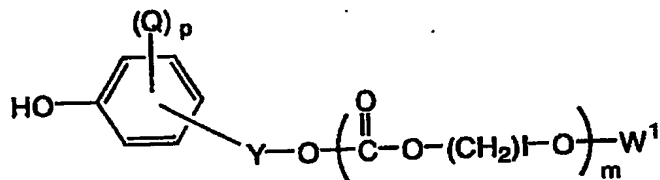
【化8】



[I-e]

【0029】

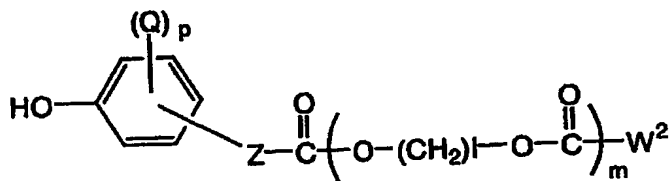
【化9】



[I-f]

【0030】

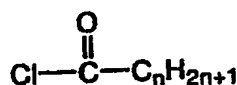
【化10】



[I-g]

【0031】

【化11】



[I-h]

【0032】

【各式中、Xは-R-O-、-R-CO-O-または-R-O-CO-である、ここでRは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10～50の整数を示す。

【0033】

Qはハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭

化水素基を示し、 $p$ は0～4の整数を示し、 $Y$ は炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 $W^1$ は水素原子、 $-CO-R^{13}$ 、 $-CO-O-R^{14}$ または $R^{15}$ である、ここで $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ は、それぞれ炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

## 【0034】

1は4～20、好ましくは5～10の整数を示し、 $m$ は1～100、好ましくは3～60、特に好ましくは4～50の整数を示し、 $Z$ は単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、 $W^2$ は水素原子、炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。]

これらのうち好ましいのは、 $[I-a]$ および $[I-b]$ の置換フェノール類である。この $[I-a]$ の置換フェノール類としては、 $n$ が10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。

## 【0035】

また、 $[I-b]$ の置換フェノール類としては $X$ が $-R-CO-O-$ であり、 $R$ が単結合である化合物が適当であり、 $n$ が10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

## 【0036】

前記一般式 $[I-a] \sim [I-g]$ で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、 $p$ 位または $o$ 位が一般的に好ましく

、その両者の混合物が好ましい。

#### 【0037】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート共重合体の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0038】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体において、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが、全二価フェノール成分の80モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式[I-a]～[I-g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

#### 【0039】

本発明における芳香族ポリカーボネート共重合体はそのポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した比粘度が0.17～0.55の範囲のものが好ましく、0.21～0.45の範囲のものがより好ましい。比粘度が0.17未満では成形品が脆くなり、0.55より高くなると溶融粘度および溶液粘度が高くなり、取扱いが困難になるので好ましくない。

#### 【0040】

本発明における芳香族ポリカーボネート共重合体は、昇温速度20℃/minにて測定したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が200℃～250℃であることが好ましい。さらには205～245℃であることが好ましい。T<sub>g</sub>が200℃以下では該共重合体を用いて形成した光学部品のリフロー耐熱性が十分でなく、一方T<sub>g</sub>が250℃以上では溶融粘度が高くなり、取扱いが困難となるので好ましくない。

#### 【0041】

本発明において、前記芳香族ポリカーボネート共重合体に、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物が、その共重合体に対して0.0001～0.05重

1%の割合で配合することができる。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

## 【0042】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式(1)～(4)よりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物である。

## 【0043】

## 【化12】



## 【0044】

## 【化13】



## 【0045】

## 【化14】



## 【0046】

## 【化15】



## 【0047】

ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキ

シル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数1～20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数6～15のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数7～18のアラルキル基を表している。また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在する場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。

# 【0048】

上記(1)式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられ、上記(2)式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記(3)式で示されるリン化合物としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記(4)式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。なかでも、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリエチルホスフェート、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく使用

される。

# 【0049】

かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.0001～0.05重量%であり、0.0005～0.02重量%が好ましく、0.001～0.01重量%が特に好ましい。配合量が0.0001重量%未満では上記効果が得られ難く、0.05重量%を超えると、逆に該芳香族ポリカーボネート共重合体の熱安定性に悪影響を与え、また耐加水分解性も低下するので好ましくない。

# 【0050】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤やラクトン系酸化防止剤を示すことができる。フェノール系酸化防止剤としては、具体的には例えば、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサンジオールビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカンなどが挙げられる。またラクトン系酸化防止剤としては、具体的には例えば、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(2,3-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン

-2-オン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲は芳香族ポリカーボネート共重合体に対して、0.0001~0.05重量%である。

#### 【0051】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。この一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを配合することにより、前記芳香族ポリカーボネート共重合体の成形時の金型からの離型性が改良され、光学部品の成形においては、離型荷重が少なく離型不良による成形品の変形を防止できる。また、芳香族ポリカーボネート共重合体の熔融流動性が改善される利点もある。

#### 【0052】

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1~20の一価または多価アルコールと炭素原子数10~30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。

#### 【0053】

また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでも、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

#### 【0054】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、該芳香族ポリカーボネート共重合体に対して0.01~2重量%であり、0.015~0.5重量%が好ましく、0.02~0.2重量%がより好ましい。配合量が0.01重量%未満では上記効果が得られず、2重量%を越えると金型表面の汚れの原因ともなる。

#### 【0055】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体には、さらに光安定剤、着色剤、帯



電防止剤、滑剤などの添加剤を、耐熱性や透明性を損なわない範囲で加えることができる。本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体を上記添加剤を混合するには、任意の方法で行うことができる。例えばタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機などで混合する方法が適宜用いられる。

#### 【0056】

本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体は、JIS K-7210に準拠して320℃、荷重1.2kgにて測定したメルトポリウムレート(MVR)が、好ましくは $0.2\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.5\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 以上である。MVRが $0.2\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 未満の場合、流動性が十分でなく、射出成形することが困難となる。

#### 【0057】

リフローハンダ付けにおけるリフロー炉内での基板の加熱方法として主に用いられる方法は、熱風を強制的に循環させているところに基板を通す熱風対流熱伝達方式、遠赤外線により基板の上からまたは上下両面から加熱する遠赤外線方式、また熱風による加熱と遠赤外線による加熱を併せて用いる方式などがあるが、これらの加熱方式では、実装される部品もハンダ溶融温度以上に加熱されるため、電子部品に使用される樹脂材料にとっては非常に過酷な条件になる。

#### 【0058】

本発明における耐熱光学部品とは、リフローハンダ付けに対する耐熱性を持ち、且つ光学的に透明である成形品を指す。具体的には例えば、各種表示灯、ダイオードなど発光素子のレンズおよびカバー、トランジスタ、整流素子などの各種素子やセンサー、IC(集積回路)などのカバーや封止剤、光導波路、光ファイバーケーブルの分波及び合波用のプリズムなどの分波合波素子が挙げられる。本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体から形成された耐熱光学部品は、ピーク温度が250℃で5秒間となるように設定したリフロー炉にて処理した後も、変形を生じることがない。

#### 【0059】

本発明における光路変換光学部品とは、レンズやプリズムといった光の集約や

分光といった光路の変換を行なう部品を指す。この芳香族ポリカーボネート共重合体は、例えば射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、溶液キャスト法など任意の方法により成形される。

#### 【0060】

光学部品は用途により透明性を必要とされる波長は異なる。例えばカバーや封止剤といったものは可視光（400～700 nm）の透明性が必要であり、ダイオードなど発光素子のレンズやカバーは素子の発する光の波長についての透明性が必要である。また光ファイバー通信には1300～1600 nmの波長が用いられており、光ファイバーケーブルの分波用のプリズムなどの分波素子にはこの波長における透明性が必要である。本発明の芳香族ポリカーボネート共重合体はこれらのいずれの波長においても良好な透明性を有しており、広い光学用途に用いることが可能である。該芳香族ポリカーボネート共重合体から形成した厚さ1.0 mmの試験片は、400 nm、500 nm、600 nm、700 nm、1300 nm、1400 nm、1500 nm、1600 nmの各波長においていずれも60%以上の透過率を有していることが好ましい。70%以上の透過率を有していればさらに好ましい。上記各波長における透過率が60%未満である場合、光学部品として広い用途に用いることは困難となる。

#### 【0061】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中、「部」は「重量部」を意味している。なお、評価は下記の方法により実施した。

##### （1）比粘度

ポリマー0.7 gを100 mlの塩化メチレンに溶解し20℃の温度で測定した。

##### （2）ガラス転移点（T<sub>g</sub>）

ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）社製2910型DSCを使用し、昇温速度20℃/minにて測定した。

##### （3）メルトボリュームレート（MVR）

JIS K-7210に準拠して、テクノセブン（株）製L251-11型MFR測定器を用いて、320℃、荷重1.2kgで10分間に流出したポリマー量（ $\text{cm}^3$ ）で示した。

#### （4）透過率

射出成形により作成した厚さ1.0mm、幅10mm、長さ20mmの試験片の400nm、500nm、600nm、700nm、1300nm、1400nm、1500nm、1600nmの各波長における透過率を、日立製作所（株）製U-4001型分光光度計により測定した。

#### （5）リフロー耐熱性

射出成形により作成した厚さ1.0mm、幅10mm、長さ20mmの試験片を120℃で10時間、減圧にて乾燥した。この試験片を赤外線-熱風併用タイプのリフロー炉（アサヒエンジニアリング（株）製、TPF-20L）により処理した。加熱の温度パターンは150℃で60秒間加熱した後にピーク温度が250℃で5秒間となるように設定し、リフロー処理後の成形片に変形が生じていないものを「○」、変形が生じたものを「×」とした。

【0062】

#### 〔実施例1〕

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水2270部、48%水酸化ナトリウム水溶液444部を入れ、ビスフェノールA76.8部、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン（以下、ビスクレゾールフルオレンと略す場合がある）509.1部およびハイドロサルファイト1.2部を溶解した後、塩化メチレン1430部を加えた後、攪拌しながら18～23℃でホスゲン225部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール11.4部と48%水酸化ナトリウム水溶液6.9部を加え、25～30℃で40分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で20:80の比粘度が0.244、Tgが223℃である黄白色のポリマー600部

を得た（収率95％）。

#### 【0063】

このポリカーボネート樹脂粉粒体に、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.050％、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを0.010％、ペンタエリスリトールテトラステアレートを0.030％加えて、ベント付きφ30mm二軸押出機を用いて、ペレット化した後、JSW（株）製N-20C射出成形機を用いてシリンダ温度340℃、金型温度150℃にて厚さ1.0mm、幅1.0mm、長さ2.0mmの成形片を射出成形した。この成形片を用いて透過率の測定、及びリフロー耐熱性のテストを実施した。結果を表1に示す。

#### 【0064】

##### 〔実施例2〕

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水2060部、48％水酸化ナトリウム水溶液404部を入れ、ビスフェノールA111.6部、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン（以下、ビスクレゾールフルオレンと略す場合がある）431.7部およびハイドロサルファイト1.1部を溶解した後、塩化メチレン1390部を加えた後、攪拌しながら18～23℃でホスゲン210部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール11.0部と48％水酸化ナトリウム水溶液6.7部を加え、25～30℃で40分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で30：70の比粘度が0.258、Tgが216℃である黄白色のポリマー560部を得た（収率94％）。

#### 【0065】

このポリカーボネート樹脂粉粒体に、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト0.050％、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを0.010％、ペン

タエリスリトールテトラステアレート $0.030\%$ を加えて、ベント付き $\phi 30$  mm二軸押出機を用いて、ペレット化した後、JSW（株）製N-20C射出成形機を用いてシリンダ温度 $330^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $140^{\circ}\text{C}$ にて厚さ $1.0$  mm、幅 $1.0$  mm、長さ $2.0$  mmの成形片を射出成形した。この成形片を用いて透過率の測定、及びリフロー耐熱性のテストを実施した。結果を表1に示す。

## 【0066】

## 〔実施例3〕

実施例1のビスフェノールAの使用量を $57.6$ 部、ビスクレゾールフルオレンの使用量を $540.9$ 部とする以外は実施例1と同様にして、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で $15:85$ の比粘度が $0.240$ 、 $T_g$ が $232^{\circ}\text{C}$ である黄白色のポリマー $621$ 部を得た（収率 $95\%$ ）。

## 【0067】

このポリカーボネート樹脂粉粒体に、トリス（2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト $0.050\%$ 、オクタデシル-3-（3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを $0.010\%$ 、ペンタエリスリトールテトラステアレート $0.030\%$ を加えて、ベント付き $\phi 30$  mm二軸押出機を用いて、ペレット化した後、JSW（株）製N-20C射出成形機を用いてシリンダ温度 $350^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $165^{\circ}\text{C}$ にて厚さ $1.0$  mm、幅 $1.0$  mm、長さ $2.0$  mmの成形片を射出成形した。この成形片を用いて透過率の測定、及びリフロー耐熱性のテストを実施した。結果を表1に示す。

## 【0068】

## 〔比較例1〕

実施例2のビスフェノールAの使用量を $186.0$ 部、ビスクレゾールフルオレンの使用量を $308.4$ 部とする以外は実施例2と同様にして、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で $50:50$ の比粘度が $0.276$ 、 $T_g$ が $197^{\circ}\text{C}$ である黄白色のポリマー $621$ 部を得た（収率 $95\%$ ）。

## 【0069】

このポリカーボネート樹脂粉粒体に、トリス（2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト $0.050\%$ 、オクタデシル-3-（3,5-ジ-*tert*-

r t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートを0.010%、ペンタエリスリトールテトラステアレートとを0.030%加えて、ベント付きφ30mm二軸押出機を用いて、ペレット化した後、JSW(株)製N-20C射出成形機を用いてシリンダ温度330℃、金型温度130℃にて厚さ1.0mm、幅1.0mm、長さ2.0mmの成形片を射出成形した。この成形片を用いて透過率の測定、及びリフロー耐熱性のテストを実施した。結果を表1に示す。

## 【0070】

## 〔比較例2〕

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水2270部、48%水酸化ナトリウム水溶液444部を入れ、ビスフェノールA7.68部、ビスクレゾールフルオレン623.6部およびハイドロサルファイト1.2部を溶解した後、クロロホルム2000部を加えた後、攪拌しながら18~23℃でホスゲン225部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール10.1部と48%水酸化ナトリウム水溶液6.9部を加え、25~30℃で40分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水とほぼ同じになったところで、ニーダーにて塩化メチレンを蒸発して、ビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの比がモル比で2:98の比粘度が0.245、Tgが238℃である黄白色のポリマー637部を得た(収率93%)。

## 【0071】

このポリカーボネート樹脂粉粒体に、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.050%、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.010%、ペンタエリスリトールテトラステアレートとを0.030%加えて、ベント付きφ30mm二軸押出機を用いて、ペレット化した後、JSW(株)製N-20C射出成形機を用いてシリンダ温度360℃、金型温度170℃にて厚さ1.0mm、幅1.0mm、長さ2.0mmの成形片を射出成形した。この成形片を用いて透過率の測定、及びリフロー耐熱性のテストを実施した。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

組成比 (モル%)		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
評価結果	ビスクレゾールフルオレン		80	70	85	50	98
	ビスフェノールA		20	30	15	50	2
	MVR	cm <sup>3</sup> /10min	1.5	2.5	0.6	8.0	0.1
	透過率	400nm	68.9	68.5	66.6	72.5	58.9
		500nm	80.2	80.5	80.2	81.0	78.0
		600nm	82.3	82.5	81.8	82.9	81.2
		700nm	84.0	84.6	84.0	84.5	83.3
		1300nm	88.5	88.7	87.9	88.8	87.6
		1400nm	81.7	81.5	81.8	81.0	81.4
		1500nm	86.5	86.7	86.3	86.5	85.0
		1600nm	84.3	84.3	84.5	84.4	83.9
	リフロー耐熱性		○	○	○	×	○



【 0 0 7 3 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の耐熱光学部品は、リフローハンダ付けに対する耐熱性を持ち、かつ透明性と成形性に優れているため、各種レンズやカバーなどに好適に使用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リフローハンダ付けに対する耐熱性を持ち、透明性と成形性に優れた耐熱光学部品を提供する。

【解決手段】 全芳香族ジヒドロキシ成分の60～95モル%が9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、40～5モル%が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなるポリカーボネート共重合体より形成された耐熱光学部品。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000215888]

1. 変更年月日	1995年 6月19日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
氏 名	帝人化成株式会社